

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 19/00	N	8822-4G		
2/00	B			
C 0 1 B 33/18	E			
C 0 1 F 7/02	D	9040-4G		
C 0 3 C 17/32	A			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L （全 8 頁） 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-1182	(71)出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22)出願日	平成7年(1995)1月9日	(72)発明者	辻岡 章一 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
(31)優先権主張番号	特願平6-7216	(72)発明者	杉本 博美 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
(32)優先日	平6(1994)1月26日	(72)発明者	岡田 直樹 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
(33)優先権主張国	日本（J P）	(74)代理人	弁理士 坂本 栄一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 撥水性複合粒子及びその製造法及びこれを用いた撥水性材料

(57)【要約】

【目的】 撥水性複合粒子、およびそれを用いた防水、防汚等に優れた撥水性材料を提供する。

【構成】 低分子量P T F Eが、該低分子量P T F Eより機械的強度の大きい粒子上に被覆されてなる撥水性複合粒子で、その撥水性複合粒子は低分子量P T F Eより機械的強度の大きい一次粒子上に低分子量P T F Eを被覆した後解砕、粉碎して製造し、撥水性材料は、基材表面に接着層を介して、その撥水性複合粒子よりなる粗面で形成されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 低分子量 P T F E が、該低分子量 P T F E より機械的強度の大きい粒子上に被覆されてなる撥水性複合粒子。

【請求項 2】 低分子量 P T F E が、該低分子量 P T F E より機械的強度の大きい平均粒径 0. 0 1 μ m ~ 1 m m の粒子上に被覆されてなる請求項 1 記載の撥水性複合粒子。

【請求項 3】 低分子量 P T F E が、該低分子量 P T F E より機械的強度の大きい平均粒径 0. 0 1 μ m ~ 1 μ m の粒子上に被覆されてなる請求項 1 記載の撥水性複合粒子。

【請求項 4】 低分子量 P T F E の分子量が、5 0 0 ~ 1 5 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1、請求項 2、請求項 3 記載の撥水性複合粒子。

【請求項 5】 低分子量 P T F E よりも機械的強度が大きい一次粒子上に、低分子量 P T F E を被覆した後に解砕することを特徴とする撥水性複合粒子の製造法。

【請求項 6】 低分子量 P T F E よりも機械的強度が大きい一次粒子上に、低分子量 P T F E を被覆した後、この複合粒子を粉砕することにより、元の一次粒子よりも微細な撥水性複合粒子を得ることを特徴とする撥水性複合粒子の製造法。

【請求項 7】 基材表面に接着層を介して、低分子量 P T F E が、該低分子量 P T F E より機械的強度の大きい粒子上に溶融被覆されてなる撥水性複合粒子よりなる粗面が形成されていることを特徴とする撥水性材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は、撥水性複合粒子と、これを用いて基材表面に撥水層を形成した撥水性材料に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】フッ素系樹脂は優れた撥水性を有し防水、防汚等を目的として多くの分野で実用化されている。しかしながら、フッ素系樹脂の中で最も撥水性の高い P T F E でさえ、表面に付着する水滴を完全に防止するほどの撥水効果はなく、その表面に水滴を残し、そこに付着するダスト等により表面が汚染されてその撥水効果が著しく低減されるような問題点がある。

【0 0 0 3】また、フッ素系樹脂は撥水性が高いもののほか他の材料との接着性が悪くなるため、基材表面をコートすることが非常に困難であり、たとえコートしても摩擦などに対する耐久性が低いものとなる。従来は P T F E 等のシートの片面を金属ナトリウムにより処理して表面を活性化して接着強度をあげる方法やグロー放電等により P T F E シート表面を粗面化して、アンカー効果により接着強度をあげる方法が用いられてきた。しかしながら、このような方法では処理が複雑である上に、P T F E シートでは複雑な形状のものに対応することが困難

である。

【0 0 0 4】

【問題点を解決するための具体的手段】本発明者らは、かかる従来技術の問題点に鑑み鋭意検討の結果、低分子量 P T F E より機械的強度の大きい粒子上に被覆されてなる撥水性複合粒子を用いることにより優れた撥水性を持つことを見出し本発明に到達したものである。

【0 0 0 5】すなわち本発明は、低分子量 P T F E が、該低分子量 P T F E より機械的強度の大きい粒子上に被覆されてなる撥水性複合粒子で、また、低分子量 P T F E よりも機械的強度が大きい一次粒子上に、低分子量 P T F E を被覆した後に解砕および粉砕することを特徴とする撥水性複合粒子の製造法であり、さらに、基材表面に接着層を介して、低分子量 P T F E が、該低分子量 P T F E より機械的強度の大きい粒子上に被覆されてなる撥水性複合粒子よりなる粗面が形成されていることを特徴とする撥水性材料をそれぞれ提供するものである。

【0 0 0 6】本発明による撥水性複合粒子を施した基材表面は表面の粗面化の効果により、水滴と表面との接触面積が小さくなり、ベースの低分子量 P T F E 単独よりも撥水性が著しく高くなり、水滴の付着をほぼ完全に防止できる。また、P T F E よりも機械的強度が大きい粒子を複合しているため、摩擦等の外的な力に対する耐久性も著しく向上する。

【0 0 0 7】さらに強力な撥水性を発現させるため、または、撥水性材料に透明性を付与する場合には、撥水性粒子の粒径を 1 μ m 以下まで小さくすることが必要となるが P T F E 粒子自体は柔らかいため一般の粉砕方法では、粒子間で融着が起こるなどの理由から 1 μ m 以下の粒子を得ることは困難である。そこで、本発明では、2 種類の方法により、1 μ m 以下の撥水性微粒子を得ることを可能としている。一方は 1 μ m 以下の微粒子に本発明における複合化を施すことにより、容易に 1 μ m 以下の撥水性微粒子を得るという方法であり、もう一方は 1 μ m 以上の粒子に本発明における複合化を施した後に、粉砕することにより粒子間の融着を防ぎ、1 μ m 以下の撥水性微粒子を得るという方法である。

【0 0 0 8】また、撥水性複合粒子を用いる場合、接着層が完全に硬化する前に撥水性複合粒子の表面エネルギーの低さゆえに、組成物表面に粒子が浮上してくるため、この段階で圧力を加えることにより、粒子が接着層に食い込み、十分な接着性が得られる。ここで P T F E 単独の粒子の場合、粒子に強度が無い場合表面の粗面を維持できない上に食い込みも不十分であるため、接着性が得られないうえに耐久性も不十分である。

【0 0 0 9】本発明にて使用する低分子量 P T F E としては本出願人が、すでに提案した製造法（特公平 1 - 4 9 4 0 4 号）で得られる平均分子量が 5 0 0 ~ 1 5 0 0 0 の P T F E、好ましくは 5 0 0 ~ 1 5 0 0 の P T F E を使用する。平均分子量が 1 5 0 0 0 を越えるものは溶

融粘度が高く、本発明の特徴である粒子との複合化が困難であるため好ましくない。

【0010】本発明の高強度撥水性複合粒子を形成するために用いる粒子としてはPTFEよりも強度の大きいものであればよい。例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 等のセラミック系材料やFe、Ni等の金属材料、エポキシ樹脂、ポリカーボネート等のポリマー材料、そのほか塗料原料用顔料やカーボン材料、 CaF_2 等の無機化合物が挙げられる。ただし、多孔質粒子のほうがより強いアンカー効果が期待できるため好ましい。これらの粒子の粒径については $0.01\mu\text{m}$ 以上、 1mm 以下が好ましく、これ以上の粒径では複合粒子を基材の表面に被覆した場合、撥水効果により水は球状になるものの、粒子間に水滴が入り込み表面より落下しにくくなることもあるため好ましくない。

【0011】本発明の撥水性複合粒子の作製法については、液相で行う方法と気相で行う方法の二種類があり、液相法では容易に複合粒子が作製できるものの低分子量PTFEを完全に溶解するために系内を 250°C 以上に保持する必要があるため、樹脂等の耐熱性の低い材料への被覆法としては適さない。そこでもう一つの方法である気相法を用いれば、耐熱性の低い材料への応用も可能となる。以下、その作製法について詳述する。

【0012】まず液相法は、低分子量PTFEを加熱溶解し、その中に上記のPTFEよりも強度の大きい粒子を投入して、よく混合した後に室温まで冷却する。ここで、複合粒子は固結して塊状になるが、これは粉砕機等で容易に解砕することができる。

【0013】次に気相法であるが、複合化に用いる粒子中に低分子量PTFEを加熱、蒸発させたものを導入し、粒子表面に低分子量PTFEを析出させることにより被覆する。その際、粒子が固結する場合もあるが、これは粉砕機等で容易に解砕することができる。

【0014】本発明の撥水性複合粒子により、被覆される基材の材質や形状は特に限定はなく、一般に塗装が可能なものであればどのようなものにでも使用できる。また、接着層についてはエポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の一般の接着や塗装に用いられるものでよい。その接着層の厚みは使用する複合粒子の半径以上であることが好ま

しく、それ以下であると十分な接着強度が得られない。

【0015】以上のようにして得られた撥水性複合粒子を用いて基材上に撥水層を形成した撥水性材料は従来のものよりも著しく高い撥水性を示し、水滴の付着をほぼ完全に防止できる。しかも、基材との接着性にも優れている。

【0016】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【0017】実施例1～18、比較例1～4

表1における実施例1～7は、以下のように実施した。低分子量PTFEを $250\sim 500^\circ\text{C}$ で加熱溶解して、その中に低分子量PTFEよりも機械的強度の大きい粒子（以下、複合化材と呼ぶ）を投入し、十分に混合した後、室温まで冷却し、固結した複合粒子を乳鉢により解砕することにより撥水性複合粒子を得た。次にガラス基板上に一液性エポキシ樹脂（チバガイギー製：XNR3501）をコートし、その上に上記の方法で得られた撥水性複合粒子を表面が完全に覆われるように、過剰量を均一に散布した。樹脂層が硬化する前にこの表面にガラス板を重ねて圧力を加えた後に 150°C にて樹脂層を完全に硬化させ、表面の余分な撥水性粒子を除去することにより、撥水性材料（塗膜）を得た。この撥水性材料の撥水性の評価を直径 2mm の水滴に対する接触角、水滴の落下しやすさを表す転落角の測定により、また、耐久性の評価を粘着テープによる剥離テストにより実施した。

【0018】表1の比較例1は粒径 $1\mu\text{m}$ の純粋な低分子量PTFE粒子のみで、実施例1～7と同様に撥水性材料を形成し、それを評価したものである。実施例1～7と、比較例1を比較すると、接触角はどの材料も 160° と大きいですが、転落角と剥離試験後の接触角で差がみられ、比較例1は転落角が大きく、剥離試験により簡単に劣化することがわかる。すなわち、実施例1～7のほうが撥水性および耐久性が優れていると考えられる。

【0019】

【表1】

		PTFE 分子量	複合化材		PTFE：複合化材 混合比（重量比）	接触角 （°）	転落角 （°）	劣化試験後の 接触角 （°）
			材 質	粒 径				
実 施 例	1	1500	SiO ₂	10 μm	1：1	160	5	160
	2	1500	アルミナ	10 μm	2：1	160	5	160
	3	1500	アルミナ	300 μm	2：1	160	5	160
	4	1500	SiO ₂	0.01 μm	10：1	160	5	160
	5	15000	活性炭	300 μm	2：1	160	5	160
	6	500	ニカル粉末	300 μm	2：1	160	10	160
	7	1500	アルミナ	1mm	2：1	160	20	160
比 較 例	1	1500	—	—	—	160	10	90
	2	低分子量PTFEの粉碎により、1 μmより微細な撥水性粒子の調整を試みた。まず、低分子量PTFE（平均分子量：1,500、平均粒径1 μm）をn-ヘキサン中に分散させ、アルミナ製のボールミルにより、5時間粉碎を行った。得られたものをSEMにより観察したところ、全く粉碎の効果がなく、その一次粒子は1 μmであった。						

【0020】表2における実施例8～16は、以下のよう
に実施した。まず、実施例1～7と同様の方法によ
り、撥水性複合粒子を調整した。この撥水性複合粒子を
有機溶媒（酢酸ブチル）と1：1の割合で混合する。こ
れに一液性エポキシ樹脂（チバガイギー製：XNR35
01）を添加し十分に混合して撥水性樹脂とした。

【0021】次に、作成した撥水性樹脂をガラス基板に
塗布し、塗板は150℃で乾燥させ樹脂層を完全に硬
化させる。次に、このようにして得た撥水性材料（塗
膜）の直径2mmの水滴に対する接触角の測定を行い、
また、この撥水性材料表面の機械的な耐久性試験は、図
1に示した機械的耐久性試験装置を用いて測定した。攪
拌機4に柄を切った歯ブラシ2を用いて、台秤3に基板
1をセットし、基板材料表面上約500gの負荷で回転
させた後、再び直径2mmの水滴に対する接触角を測定
して、試験前の接触角と比較した。実施例8、10、お
よび13の結果は、図2に歯ブラシの回転数と接触角と
の関係で示した。

【0022】表2における比較例3は低分子量PTFE
のみ、比較例4は低分子量PTFEとゼオライトの単純

な混合物をそれぞれ、実施例8～16と同様の方法によ
り、撥水性材料（塗膜）とし、評価したものである。そ
の結果は図3に示した。

【0023】図2と図3および表2中の各実施例、比較
例を比較すると、明らかに本発明の撥水性複合粒子が機
械的な耐久性において優位性を有することがわかる。表
2における実施例17は複合化材に粒径8 μmのゼオラ
イトを用い、実施例1～7と同様の方法により、撥水性
複合粒子を調整し、次にこの撥水性複合粒子を比較例2
と同様の方法により、粉碎して粒径を0.2 μmとした
ものである。さらに、実施例8～16と同様の方法によ
り、撥水性材料（塗膜）とし、評価した。

【0024】ここで、実施例17と実施例12そして比
較例2を比較すると明らかなように本発明は、1 μm以
下の撥水性微粒子を得る方法としても有効である。表2
における実施例18は、実施例1で得た供試体を実施例
8～17と同様の機械的耐久性試験により、評価したも
のである。

【0025】

【表2】

		PTFE 分子量	複合化材		PTFE：添加粒子 混合比（重量比）	複合粒子と 接着用樹脂との 重量比	耐久性試験：接触角（°）		備 考
			材 質	粒 径			試験前	1万回転後	
実 施 例	8	1500	ゼオライト	8 μm	1：1	1：1	127	130	
	9	1500	活性炭	300 μm	1：1	1：1	125	128	
	10	1500	SiO ₂	10 μm	1：1	1：1	127	123	
	11	1500	Ni粉末	300 μm	2：1	1：1	143	146	
	12	1500	SiO ₂	0.01 μm	2：1	1：1	152	147	複合後の粒径も0.01 μm
	13	1500	アルミナ	10 μm	1：1	1：1	129	133	
	14	1500	アルミナ	300 μm	1：1	1：1	132	128	
	15	15000	ゼオライト	8 μm	1：1	1：1	123	127	
	16	500	ゼオライト	8 μm	1：1	1：1	131	129	
	17	1500	ゼオライト	8-φ0.2 μm	1：1	1：1	141	143	複合後粉碎→0.2 μ
比 較 例	3	1500	—	—	—	1：1 (PTFE：樹脂)	154	85	
	4	1500	ゼオライト	8 μm	1：1	1：1 (混合物：樹脂)	139	105	溶剤複合せず単純混合

【0026】

【発明の効果】従来の複雑な方法で製造していた撥水性材料を、本発明による撥水性複合粒子を用いることにより、容易に防水、防汚等に優れた撥水性材料を得ることを可能にした。

【図面の簡単な説明】

【図1】歯ブラシによる機械的強度試験装置を示す。

【図2】実施例8、10、13の撥水性材料に対する歯

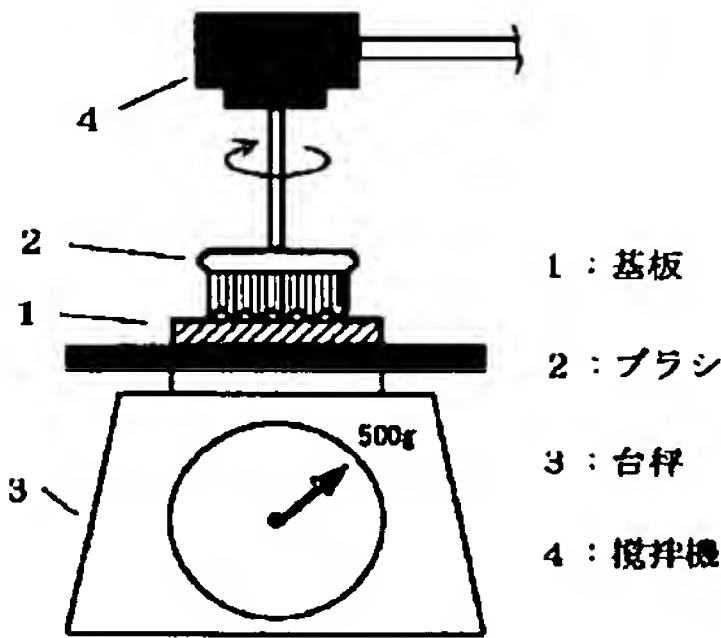
ブラシの回転数と接触角との関係を示す。

【図3】比較例3、4の撥水性材料に対する歯ブラシの回転数と接触角との関係を示す。

【符号の説明】

- 1. 基板
- 2. ブラシ
- 3. 台秤
- 4. 攪拌機

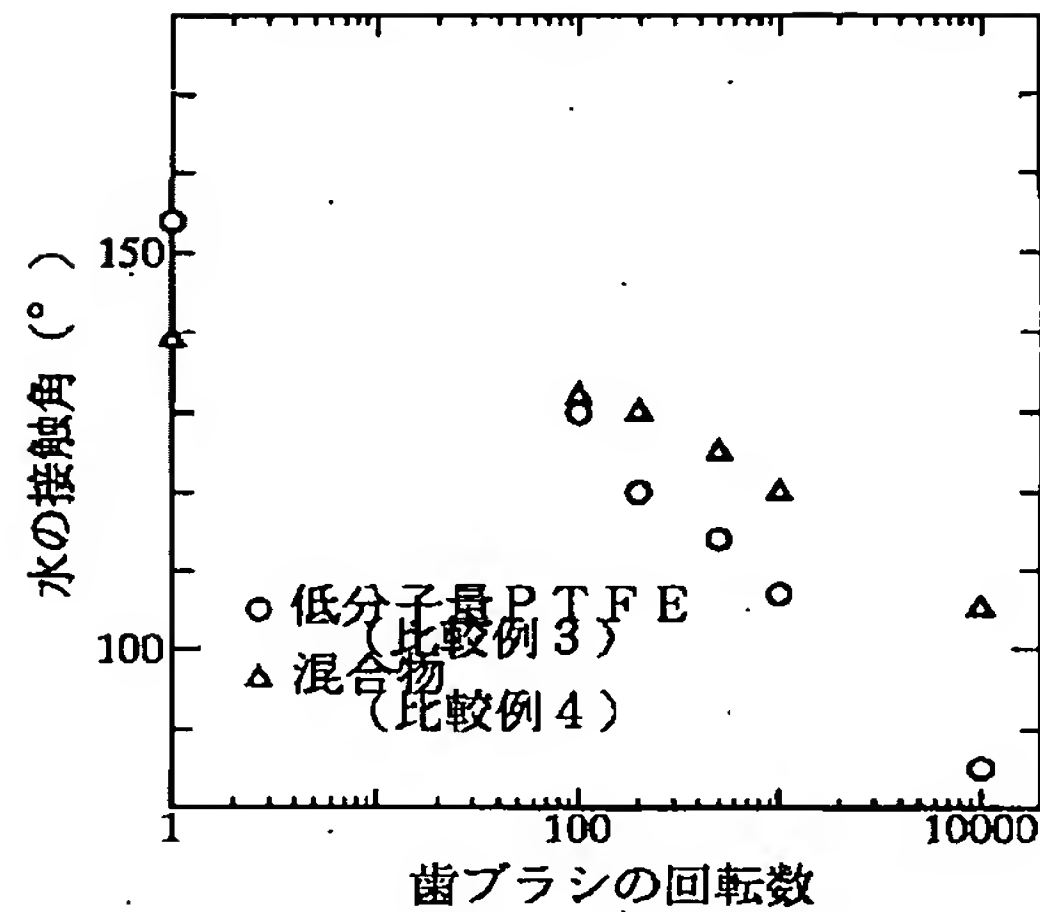
【図1】



【図2】



【図 3】



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 1 月 11 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】実施例 1～18、比較例 1～4

表 1 における実施例 1～7 は、以下のように実施した。低分子量 PTFE を分子量 500 と 1500 のものは 260℃ で、分子量 15000 のものは 450℃ で加熱溶解して、その中に低分子量 PTFE よりも機械的強度の大きい粒子（以下、複合化材と呼ぶ）を投入し、十分に混合した後、室温まで冷却し、固結した複合粒子を乳鉢により解砕することにより撥水性複合粒子を得た。次にガラス基板（実施例 2～4、7、比較例 1 はアルミ基板、実施例 5、6 はニッケル基板）上に一液性エポキシ樹脂（チバガイギー製：XNR3501）をコートし、

その上に上記の方法で得られた撥水性複合粒子を表面が完全に覆われるように、過剰量を均一に散布した。樹脂層が硬化する前にこの表面にガラス板を重ねて圧力を加えた後に 150℃ にて樹脂層を完全に硬化させ、表面の余分な撥水性粒子を除去することにより、撥水性材料（塗膜）を得た。この撥水性材料の撥水性の評価を直径 2mm の水滴に対する接触角、水滴の落下しやすさを表す転落角の測定により、また、耐久性の評価を粘着テープによる剥離テストにより実施した。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【表 1】

		PTFE 分子量	複合化材		PTFE：複合化材 混合比（重量比）	接触角 （°）	転落角 （°）	耐久性試験後の 接触角 （°）
			材 質	粒 径				
実 施 例	1	1500	SiO ₂	10 μm	1：1	160	5	160
	2	1500	アルミナ	10 μm	2：1	160	5	160
	3	1500	アルミナ	300 μm	2：1	160	10	160
	4	1500	SiO ₂	0.01 μm	10：1	160	5	160
	5	15000	活性炭	300 μm	2：1	160	10	160
	6	500	ニカ粉末	300 μm	2：1	160	10	160
	7	1500	アルミナ	1mm	2：1	160	20	160
比 較 例	1	1500	—	—	—	160	10	90
	2	低分子量PTFEの粉碎により、1 μmより微細な撥水性粒子の調製を試みた。まず、低分子量PTFE（平均分子量：1,500、平均粒径1 μm）をn-ヘキサン中に分散させ、アルミナ製のボールミルにより、5時間粉碎を行った。得られたものをSEMにより観察したところ、全く粉碎の効果がなく、その次粒子は1 μmであった。						

【手続補正 3】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0025】

【補正対象項目名】0025

【表 2】

【補正方法】変更

		PTFE 分子量	複合化材		PTFE：複合化材 混合比（重量比）	複合粒子と 接着用樹脂と の重量比	耐久性試験：接触角（°）		備 考
			材 質	粒 径			試験前	1万回転後	
実 施 例	8	1500	ゼオライト	8 μm	1：1	1：1	127	130	
	9	1500	活性炭	300 μm	1：1	1：1	125	128	
	10	1500	SiO ₂	10 μm	1：1	1：1	127	123	
	11	1500	Ni粉末	300 μm	2：1	1：1	143	146	
	12	1500	SiO ₂	0.01 μm	2：1	1：1	152	147	複合後の粒径も0.01 μm
	13	1500	アルミナ	10 μm	1：1	1：1	129	133	
	14	1500	アルミナ	300 μm	1：1	1：1	132	128	
	15	15000	ゼオライト	8 μm	1：1	1：1	123	127	
	16	500	ゼオライト	8 μm	1：1	1：1	131	129	
	17	1500	ゼオライト	8→0.2 μm	1：1	1：1	141	143	複合後粉碎→0.2 μ
比 較 例	3	1500	—	—	—	1：1 （PTFE：樹脂）	154	85	
	4	1500	ゼオライト	8 μm	1：1	1：1 （混合物：樹脂）	139	105	溶融複合せず単純混合

フロントページの続き

(72) 発明者 喜田 康
山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント
ラル硝子株式会社宇部研究所内